Beiträge

zur

gasvolumetrischen Analyse.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

eingereicht von

Friedrich Weber

aus Amorbach.

München 1893.

Druck der Münchner Handelsdruckerei und Verlagsanstalt M. Poessl.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0147

Beiträge

zur

gasvolumetrischen Analyse.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

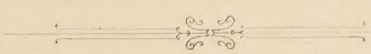
der

Universität Basel

eingereicht von

Friedrich Weber

aus Amorbach.



München 1893.

Druck der Münchner Handelsdruckerei & Verlagsanstalt
M. Poessl, Goethestr. 3.

Einleitung.

Das Wasserstoffsuperoxyd zeigt in Bezug auf Abgabe eines seiner Sauerstoffatome ein merkwürdiges Verhalten. Wird es nämlich mit fein zerteiltem Platin, Gold, Silber oder organischen Substanzen in Berührung gebracht, so entwickelt es durch blosse Contaktwirkung dieser Substanzen unter Aufbrausen Sauerstoff; bringt man es mit oxydirbaren Körpern zusammen, so gibt es Sauerstoff an dieselben ab und führt sie in höhere Oxydationsstufen über, so Arsenigesäure in Arsensäure, Schwefligesäure in Schwefelsäure, die Oxyde der alkalischen Erden in die betreffenden Superoxyde, Bleioxyd in Bleisuperoxyd u. s. w.; kommt es dagegen mit reducirbaren Substanzen zusammen, so entzieht es denselben nicht nur Sauerstoff, sondern es gibt auch seinen Sauerstoff teilweise dazu ab; auf diese Weise werden bei Gegenwart von Säure Uebermangansäure zu Manganoxydul, Chromsäure zu Chromoxyd, Ferricyanwasserstoffsäure zu Ferrocyanwasserstoffsäure und Superoxyde in ihre Oxyde übergeführt.

Das Wasserstoffsuperoxyd ist also ein starkes Oxydations- und ein energisches Reduktionsmittel.

Dieses Verhalten beruht im Wesentlichen auf der äusserst lockeren Bindung des einen der darin enthaltenen Sauerstoffatome, welches überall, wo ihm Gelegenheit geboten ist, aus seinem Verbande heraustritt, sich mit einem Sauerstoffatom aus einem anderen Wasser-

stoffsuperoxydmolekül zu einem Sauerstoffmolekül vereinigt und in chemische Aktivität tritt. Man hat diesen Sauerstoff kurzweg aktiven Sauerstoff genannt.

Seine Eigenschaft, höhere Oxydationsstufen unter gleichzeitiger Abgabe von Sauerstoff in niedere überzuführen, hat Veranlassung gegeben, durch Versuche zu ermitteln, ob die Abgabe des Sauerstoffs derartig vor sich gehe, dass man aus dem entwickelten Sauerstoffvolumen die angewandte Menge der reducirbaren Substanz berechnen könne.

Diese Versuche führten bei vielen Substanzen zu einem unbrauchbaren Resultate, indem noch gleichzeitig Nebenreaktionen eintraten, die die Menge des entwickelten Sauerstoffs verminderten oder vergrösserten; bei manchen anderen jedoch hat man unter Beachtung gewisser Bedingungen Resultate erhalten, welche mit den auf gewichts- oder maassanalytischem Wege gewonnenen Resultaten vollständig übereinstimmen. Die hierauf gegründeten gasanalytischen Methoden zeichnen sich durch besondere Einfachheit, Kürze der Ausführung und Genauigkeit aus.

Durch Ausarbeitung solcher gasanalytischen Methoden haben sich Prof. Lunge und Privatdocent Dr. Baumann hervorgethan. Von letzterem rühren einige Methoden her, die man wohl als Grundmethoden bezeichnen kann, da man auf Grund derselben noch viele andere Substanzen bestimmen kann und bereits auch bestimmt hat. Es sind dies die Methoden zur Bestimmung des Jods, des Kaliumdichromats und des Kaliumferrycyanids.

Die Richtigkeit der Jod- und Chromsäure-Methode ist gleich von Lunge[1]) und Marchlewsky[2]) angezweifelt worden. Lunge hat für seine Behauptungen

[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1891 S. 197.

[2]) Ebd. S. 332.

gar keinen thatsächlichen Beleg vorgeführt und Marchlewsky dagegen mehrere Reihen von Versuchen mitgeteilt, um die Chromsäure- und Jod-Methode als unrichtig hinzustellen. Hinsichtlich der Jodmethode hat Marchlewsky [1]) alle seine Einwände zurückgezogen und die Methoden als vollkommen genau bezeichnet, nachdem Baumann [2]) die Ausführung derselben noch einmal eingehender beschrieben und wiederholt darauf hingewiesen hatte, dass auf die Erlangung genauer Resultate besonders die Quantität des Wasserstoffsuperoxyds und die Dauer des Schüttelns bei der Gasentwicklung von grossem Einflusse sei.

Auch die Richtigkeit der Chromsäuremethode kann nach mehr als 300 Versuchen, die von Lübcke (Inaugural-Dissert. München 1891) und von Hauk (Inaugural-Dissert.) ausgeführt und veröffentlicht worden sind, nicht mehr bezweifelt werden.

Die Vermutung liegt nahe, dass die Ursache der schlechten Resultate, welche Marchlewsky bei dieser Methode erhielt, in der unrichtigen Anwendung der Wasserstoffsuperoxydmenge zu suchen ist. In den betreffenden Arbeiten ist auch die Angabe über die anzuwendende Menge Wasserstoffsuperoxyd nicht hinreichend präcisirt; bei Anwendung zu geringer oder zu grosser Menge Wasserstoffsuperoxyd können vollständig unrichtige Resultate erhalten werden, wie ich öfter bei meinen Versuchen wahrzunehmen Gelegenheit hatte, und wie dies auch bei der Jodmethode der Fall ist.

Es ist desshalb von Interesse, die Bedingungen für die anzuwendende Menge Wasserstoffsuperoxyd, unter denen genaue Resultate erhalten werden, nochmals sicher festzustellen und die unrichtigen Resultate, welche Marchleswky erhielt, auf ihre wirklichen Ursachen zurückzuführen.

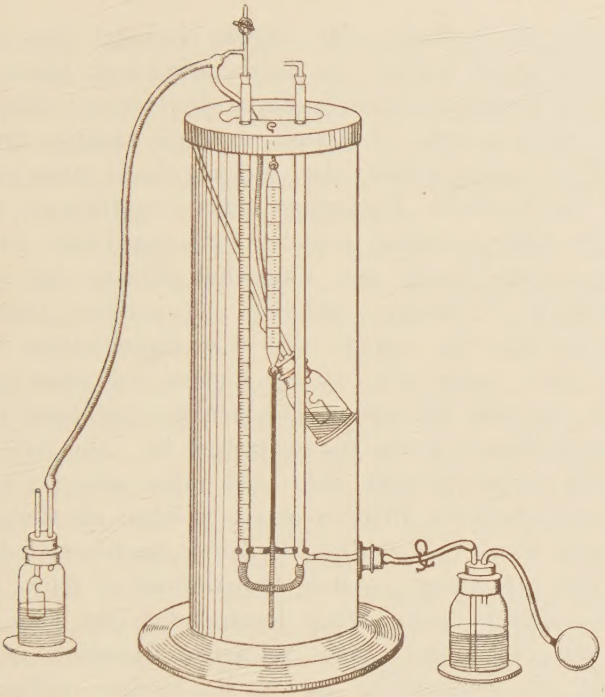
[1]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1892 S. 70.

[2]) Ebd. S. 70.

Auf Veranlassung des Herrn Privat-Docenten Dr. Baumann habe ich die Aufgabe übernommen, zunächst für die Chromsäuremethode Grenzwerte sowohl für die Quantität des Wasserstoffsuperoxyds als auch für die Zeit des Schüttelns aufzustellen, welche zur Erlangung guter Resultate nicht überschritten werden dürfen, habe sodann, nachdem es sich herausgestellt hatte, dass bei Abweichungen von der Vorschrift, bei Verwendung zu grosser oder zu kleiner Qnantitäten Wasserstoffsuperoxyd und bei vermehrter oder verminderter Schüttelzeit in der That unrichtige Ergebnisse erzielt werden, auch die beiden gasanalytischen Methoden mit Ferricyankalium und mit übermangansaurem Kali nach diesen beiden Seiten hin nochmals näher untersucht.

Beschreibung des Apparates und der Methode.

Bei meiner Arbeit benützte ich den Azotometer von Paul Wagner, an dem manche Verbesserungen angebracht waren und dessen Zeichnung ich der Deutlichkeit halber beifüge.



Azotometer.

Wie ersichtlich besteht derselbe aus einem grossen Glascylinder, in dessen Deckel aus Zinkblech an der vorderen Seite sich zwei unten miteinander communicirende Glasröhren befinden, von denen die linke eine in 50 cc eingeteilte Normalbürette ist. Zwischen diesen hängt an einem Stäbchen ein $^1/_{10}$ Normal-Thermometer. Die beiden Glasröhren sind einerseits im Deckel mittelst Gummiringe, anderseits unten mittelst Messinghülsen festgehalten, die an einem vom Deckel bis auf den Boden reichenden verzinktem Eisenstabe angelötet sind. Dieser Stab erfüllt nicht nur den Zweck, den beiden Glasröhren grösseren Halt zu gewähren, sondern er dient denselben gleichzeitig auch zum Schutze gegen eventuelle Widerstösse beim Einbringen des Zersetzungsfässes.

In der Oeffnung der Bürette befindet sich ein Glashahn nach Soxhlet, mit dessen seitlichem Abzweigungsrohr das Zersetzugsgefäss durch einen Gummischlauch in Verbindung steht. Letzteres stellt ein ziemlich dünnwandiges Präparatenglas dar, welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist. In der einen Oeffnung befindet sich eine kleine Glasröhre, welche durch den Kautschukschlauch mit der Bürette in Verbindung steht, in der anderen Durchbohrung ist eine zweite Glasröhre eingeschoben, die oben offen, unten aber an ein kleines, mit einer seitlichen Oeffnung versehenes Kölbchen zur Aufnahme des Wasserstoffsuperoxydes angeschmolzen ist. Die mit der Bürette communicirende Röhre hat unten nahe der Verengerungsstelle ein Abflussrohr, von welchem ein Gummischlauch durch eine seitliche Oeffnung des Glascylinders hindurch zu einem zweiten Präparatenglas führt, in dessen doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen eine bis auf den Boden des Glases reichende Glasröhre angebracht ist, während an der in der zweiten Oeffnung steckenden kurzen, blos durch den Stopfen reichenden Glasröhre ein kleiner Gummischlauch mit einem Kautschukball angefügt ist. Durch Zusammenpressen dieses Balles wird auf das im Gefässe befindliche Wasser ein Druck ausgeübt, wodurch das Wasser durch den Gummischlauch in die Glasröhren emporgetrieben wird, durch Nachlassen des Druckes oder Oeffnen des Quetschhahnes am Gummischlauche kehrt das Wasser von den Glasröhren in das Gefäss zurück. Auf diese Weise können die beiden Glasröhren leicht, bequem und einfach gefüllt werden.

Das Zersetzungsgefäss konnte durch eine Oeffnung im Deckel des Cylinders in das Kühlwasser gebracht werden, sodass also Zersetzungsgefäss und Glasröhren stets genau die gleiche Temperatur annehmen mussten.

Mittelst eines Glasstabes, der in die obere Oeffnung der an das Cylinderchen angeschmolzenen Glasröhre passte, konnte das Zersetzungsgefäss stets gleich tief in das Kühlwasser gesenkt werden und durch Anlegen des Glasstabes an die untere Seite des Cylinderdeckels dem Auftriebe des Wassers widerstehen.

Bei Ausführung einer Analyse pipettirte ich die zu bestimmende Lösung in das Zersetzungsgefäss, beschickte das kleine Kölbchen mit der nötigen Menge Wasserstoffsuperoxyd und brachte das Ganze wohlverschlossen in das Kühlwasser des Cylinders. Ich öffnete nun den Hahn der Bürette, stellte das Wasser in beiden Röhren auf den Nullpunkt ein und liess die Temperatur sich ausgleichen. Nach etwa fünf Minuten schloss ich den Hahn und beobachtete, ob der Flüssigkeitsspiegel in beiden Röhren genau stehen blieb. War dies nicht der Fall, so wurde der Hahn nochmals geöffnet, wiederum geschlossen und abermals fünf Minuten gewartet. Nach dieser Zeit hatte sich der Flüssigkeitsstand nicht mehr geändert und der Inhalt des Zersetzungsgefässes hatte mit dem Kühlwasser die gleiche Temperatur angenommen. Ich liess sodann durch Oeffnen des Quetschhahnes das Wasser aus der einen nicht graduirten Röhre grösstenteils auslaufen, nahm das Zersetzungsgefäss aus dem Cylinder, mischte durch Umlegen des Gefässes das Wasserstoffsuperoxyd mit der zu bestimmenden Lösung und schüttelte je nach Bedürfnis. Das Zersetzungsgefäss wurde sodann zum Ausgleich der Temperatur, die sich im Gefässe in Folge Handwärme und chemischer Reaktion etwas erhöht hatte, in den Cylinder zurückgebracht. Nach Ausgleich der Temperatur und Regulirung des Wasserstandes in den Röhren wurde das entwickelte Sauerstoffvolumen, ferner die Temperatur des Kühlwassers an dem eingehängten Thermometer ersichtlich und der herrschende Barometerstand notirt. Aus

den erhaltenen und nach den Tafeln von Dr. Baumann (München 1885) auf 0° und 760 mm reducirten cc Sauerstoff wurde die angewandte Substanz berechnet.

Die bei den einzelnen Methoden zur Anwendung kommenden Molekulargewichte wurden nach den Atomgewichtstabellen von L. Meyer und K. Seubert berechnet.

Die Bürette sowohl wie die Pipetten waren vorher genau geprüft.

I

Kaliumdichromat-Methode.

Setzt man einer Kaliumdichromatlösung eine Säure und Wasserstoffsuperoxyd zu, so bildet sich zunächst Ueberchromsäure (siehe unten) und aus derselben unter Sauerstoffentwicklung das Chromoxydsalz der angewandten Säure nach folgender Lösung:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + H_2O_2 = Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$
$$Cr_2O_7 + 3\,H_2SO_4 + 4\,H_2O_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O + 8\,O$$

Auf Grund dieser Reaktion hat Lübke auf Anregung Baumann's eine gasanalytische Methode zur Bestimmung des Kaliumdichromats ausgearbeitet.

Verfasser hatte sich in dieser Arbeit die Aufgabe gestellt, das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegen Kaliumdichromat bei Gegenwart von einer oder mehrerer anorganischer oder organischer Säuren, bei organischen Substanzen, sowie bei Gegenwart von Nitraten und Chloriden genau zu studieren, und ich verweise in Bezug auf die von demselben erlangten Resultate auf dessen Inaugural-Dissert., München 1891: »Ueber die gasanalyt. Bestimmung der Chromsäure etc.«

Bezüglich der anzuwendenden Menge Wasserstoffsuperoxyd erwähnt Verfasser, dass zu den Analysen 5 bis 10 cc der käuflichen Wasserstoffsuperoxydlösung zu nehmen sei. Erwägt man, dass im Handel 1 bis 5% Wasserstoffsuperoxydlösungen vorkommen, so muss man zugeben, dass Analysen, die mit 5 bis 10 cc einer 1 bis 2%

Lösung ausgeführt wurden, ein ganz anderes Resultat ergeben können, als solche mit 5 bis 10 c c einer 3 bis 5% Lösung und ich glaube, dass gerade dieser Umstand die Ursache der unrichtigen Resultate, welche Marchlewsky erhielt, war.

Die Angabe der anzuwendenden Wasserstoffsuperoxydmenge ist also vom Verfasser nicht genau genug präcisirt worden, zumal da gerade bei dieser Methode die Grenze für das anzuwendende Wasserstoffsuperoxyd sowie auch die Schüttelzeit eine ziemlich beschränkte zu sein scheint.

Um mir hierin Gewissheit zu verschaffen, führte ich nachfolgende Versuche aus und zwar:

a) solche bei denen sowohl die Menge der Wasserstoffsuperoxydlösung als auch die Schüttelzeit eine beliebige war; ferner, nachdem sich aus Versuchen a die Gewissheit ergeben hatte, dass zur Erreichung gleichmässig guter Resultate gewisse Bedingungen bezüglich der Menge Wasserstoffsuperoxyd und der Schüttelzeit eingehalten werden müssen

b) solche, bei denen zunächst, um die richtige Menge Wasserstoffsuperoxyd zu ermitteln, die theoretische Menge von letzterem, sodann die $1^1/_2$, 2, $2^1/_2$, 3 und 4fache angewandt wurde,

c) solche, bei denen die Schüttelzeit eine bestimmte und steigende war, und schliesslich, nachdem aus Versuchen b und c die richtige Menge Wasserstoffsuperoxyd und Schüttelzeit gefunden war, unter Beachtung derselben noch

d) eine Reihe von Beleganalysen.

Die bei den Versuchen angewandte Kaliumdichromatlösung enthielt in 1000 c c 2,9468 gr des reinsten und getrockneten Salzes.

Nach obiger Gleichung berechnet sich, dass 294,68 gr (1 Mol.) $K_2Cr_2O_7$ = 127,684 gr (= 8 Atome) O oder, da 1,42908 mgr O = 1 cc O bei 0° und 760 mm entsprechen, 89346,98 cc O bei 0° und 760 mm entwickeln; 1 cc O bei 0° und 760 mm entspricht somit 0,3299 mgr $K_2Cr_2O_7$.

Was die anzuwendende Säure anbelangt, so hat Lübecke nachgewiesen, dass am besten verdünnte Schwefelsäure und zwar etwas mehr als die theoretische Menge zu nehmen ist, und dass ein grösserer Ueberschuss derselben für das Resultat der Analyse keinen Nachteil habe.

a) Versuche mit 25 cc der Kaliumdichromatlösung und 15 cc verdünnter Schwefelsäure ohne Berücksichtigung der Menge Wasserstoffsuperoxyd und der Zeit des Schüttelns.

No.	Abgelesen. Barom.	Reducirter Barom.	Temp.	Entwicklt. cc	Reducirte cc	Menge $K_2Cr_2O_7$ gefund.	berech.	%
1	711—16,5	696	15,6	26,05	22,56	0,07449	0,07367	101,01
2	„	„	17,4	26,1	22,30	0,07356	„	99,99
3	„	„	17,6	26,15	22,43	0,07400	„	100,44
4	„	„	17,6	26,17	22,39	0,07386	„	100,26
5	„	„	18,3	26,3	22,48	0,07416	„	100,67

Obwohl jede der vorstehenden Analysen Anspruch auf Exaktheit erheben kann, besonders wenn man die Unsicherheit in der Atomgewichtsbestimmung des Chroms [1]) im Auge behält, so lässt sich doch eine gewisse Unregelmässigkeit der Resultate nicht verkennen; dieselbe hat ihren Grund darin, dass, wie bereits erwähnt, bei

[1]) Nimmt man das Atomgewicht des Chroms nach Seubert = 52,4, so entspricht 1 cc O = 2,2459 mgr CrO_3.
Nimmt man das Atomgewicht des Chroms nach Clarc = 52,01, so entspricht 1 cc O = 2,236 mgr CrO_3.
Nimmt man das Atomgewicht des Chroms nach Rawson = 52,00 so entspricht 1 cc O = 2,235 mgr CrO_3.
Ist nun das niedrige Atomgewicht das richtige, so muss durch Berechnung mit dem höheren Atomgewicht ein Fehler von 0,4% entstehen.

den Versuchen bald mehr bald weniger Wasserstoffsuperoxyd genommen und verschieden lang geschüttelt wurde.

b) Versuche mit der theoretischen Menge Wasserstoffsuperoxyd, sodann steigend bis zur 4 fachen derselben bei 5 Minuten langer Schüttelzeit.

No.	Abgelesen. Barom.	Reducirter Barom.	Temp.	Entwicklt. cc	Reducirte cc	Menge $K_2Cr_2O_7$ gefund.	berech.	Angew. Menge H_2O_2	%
6	711—16,5	694	17,8	24,3	20,83	0,06872	0,07367	0,04213 = theoret. Menge	93,37
7	„	„	17,8	24,5	21,02	0,06934	„	0,0497 = etw. über d. theor. M.	94,12
8	„	„	18,2	25,63	21,17	0,06984	„	„	94,8
9	„	„	17,4	26,10	22,3	0,07357	„	0,0631=$1^1/_2$fache d. theor. Menge	99,86
10	„	„	18,0	26,12	22,37	0,07380	„	„	100,17
11	„	„	18,4	26,1	22,29	0,07353	„	0,0842 = doppelte d. theor. Menge	99,81
12	„	„	18,6	26,1	22,28	0,07350	„	„	99,73
13	„	„	18,2	26,2	22,43	0,07400	„	0,1054 = $2^1/_2$fache d. theor. Menge	100,44
14	„	„	18,3	26,3	22,48	0,07416	„	„	100,65
15	704 17	689	15,4	26,5	22,74	0,07502	„	0,1263 = 3fache d. theor. Menge	101,84
16	„	„	16,6	26,6	22,72	0,07495	„	„	101,74
17	„	„	18,4	27,1	22,83	0,07532	„	0,1684 = 4fache d. theor. Menge	102,22
18	„	„	18,6	27,0	22,81	0,07525	„	„	102,15

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass

1) die theoret. Menge Wasserstoffsuperoxyd nicht ausreicht, selbst nicht ein geringer Ueberschuss;
2) dass ein grosser Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd etwas zu hohe Resultate liefert;
3) dass bei Anwendung der $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ fachen theoretischen Menge Wasserstoffsuperoxyd die günstigsten Resultate erzielt werden.

Zur Ermittlung, inwieweit ein kürzeres oder längeres

Schütteln das Resultat der Analysen beeinflusst, dienten folgende Versuche:

c) Versuche bei Anwendung der $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ fachen theoret. Menge Wasserstoffsuperoxyd und verschieden langer Schüttelzeit.

Nr	Abgelesen Barom.	Reducirter Barom.	Temp.	Entwickelt. cc	Reducirte cc	Menge $K_2Cr_2O_7$ gefund.	berech.	Angew. Menge H_2O_2	Schüttelz. in Minuten	%
19	715—16,5	699	16,4	26,15	22,69	0,07485	0,07367	0,1053 $2^1/_2$fache d. theor. Menge	10	101,61
20	„	„	16,8	26,0	22,49	0,07419	„	„	5	100,71
21	711—16	693	18,5	25,9	22,21	0,07327	„	„	3	99,46
22	„	„	18,4	26,39	22,55	0,07439	„	0,08422=doppelt d. theor. Menge	10	100,98
23	„	„	18,2	26,11	22,42	0,07396	„	„	5	100,40
24	„	„	18,2	26,00	22,23	0,0 334	„	„	3	99,55
25	711—16	694	18,0	26,2	22,48	0,07416	„	0,0631 $1^1/_2$fache d. theor. Menge	10	100,67
26	„	„	18,0	26,04	22,31	0,07360	„	„	5	99,90
27	„	„	17,9	2 ,84	22,14	0,07304	„	„	3	99,15
28	713—17	697	15,8	25,81	22,40	0,07390	„	0,0497=etw.über d. theor. Menge	10	100,31
29	„	698	15,7	25,61	22,25	0,07307	„	„	5	99,19
30	„	„	15,6	25,33	22,00	0,07258	„	„	3	98,52

Betrachtet man die Resultate dieser Versuche, so ergibt sich, dass bei der in den vorigen Versuchen als notwendig sich erweisenden Menge Wasserstoffsuperoxyd fünf Minuten Schüttelzeit notwendig ist, und dass ferner ein viel längeres oder ein viel kürzeres Schütteln ein zu grosses beziehungsweise zu kleines Resultat bedingt.

Fasst man die aus den Versuchsreihen b und c gewonnenen Thatsachen zusammen, so geht aus denselben hervor, dass bei Anwendung der $1^1/_2$—$2^1/_2$ fachen theoretischen Menge Wasserstoffsuperoxyd und fünf

Minuten Schüttelzeit vollständig zufriedenstellende Resultate erhalten werden.

Unter Beachtung dieser Bedingungen habe ich nachfolgende Beleganalysen ausgeführt:

Nr.	Abgelesen. Barom.	Reducirter Barom.	Temp.	Entwicklt. cc	Reducirte cc	Menge $K_2Cr_2O_7$ gefund.	berech.	Angew. M. H_2O_2	Schüttelz.	%
31	712 –16	698	13,8	25,48	22,28	7,3506	7,367	die $1^1/_2$fache theor. Menge	5 Minuten	99,77
32	„	„	14,2	25,55	22,30	7,3571	„			99,86
33	„	„	14,6	25,67	22,38	7,3835	„			100,22
34	„	697	15,2	25,68	22,317	7,3623	„			99,95
35	„	„	15,4	25,73	22,33	7,3666	„			100,0

Die Bedingung, dass die $1^1/_2$ bis $2^1/_2$fache theoretische Menge Wasserstoffsuperoxyd genommen werden muss, setzt also die Kenntniss der Stärke der Kaliumdichromatlösung wenigstens annähernd voraus; dieselbe ist schon desshalb nötig, weil man bei einer 50 beziehungsweise 100 cc fassenden Bürette nicht mehr als 0,145 beziehungsweise 0,21 gr Substanz anwenden darf.

Um sich über die anzuwendende Menge Wasserstoffsuperoxyd rasch zu informieren, habe ich folgende kleine Tabelle eingelegt, welche besagt, aus wieviel Gramm Kaliumdichromat je 10 cc O bei 0° und 760 mm entwickelt werden, wie viel Wasserstoffsuperoxyd in Grammen theoretisch notwendig und praktisch zu nehmen ist und wie viel cc diese Menge Wasserstoffsuperoxyd einer 2—2,5 und 3% Wasserstoffsuperoxydlösung entspricht.

$K_2Cr_2O_7$	Entw. cc	Anzuwend. Menge H_2O_2 in gr theoret.	praktisch	Wasserstoffsuperoxydlösung von 2%	2,5%	3%	5%
0,03298	10	0,01898	0,02847	1,4	1,1	0,9	0,5
0,06596	20	0,03796	0,05694	2,8	2,2	1,8	1,1
0,09894	30	0,05694	0,08541	4,2	3,4	2,8	1,7
0,13192	40	0,07592	0,11388	5,6	4,5	3,7	2,2
0,16490	50	0,09490	0,14235	7,1	5,7	4,7	2,8
0,19788	60	0,11388	0,17082	8,5	6,8	5,6	3,4
0,23086	70	0,13286	0,19929	9,9	7,9	6,5	3,9
0,26384	80	0,15184	0,22776	11,3	9,1	7,5	4,5
0,29682	90	0,17082	0,25623	12,7	10,2	8,4	5,1
0,32980	100	0,18980	0,28470	14,2	11,4	9,4	5,6

Weiss man schon annähernd, wie viel Dichromat in der zu untersuchenden Lösung ist, so genügt ein Blick auf die Tabelle, um zu sehen, wie viel cc Wasserstoffsuperoxyd anzuwenden sind.

Weiss man jedoch die Menge Dichromat nicht und will man sich von der annähernden Menge überzeugen, so macht man einen kurzen nur einige Minuten dauernden Vorversuch, indem man die Substanz oder Lösung in das Zersetzungsgefäss bringt, 15 cc verdünnte Schwefelsäure zusetzt, das Kölbchen bei Entwicklung bis zu 50 cc mit 5 cc einer 2% beziehungsweise einer entsprechend grösseren Menge einer minderprocentigen Wasserstoffsuperoxydlösung beschickt, den Wasserstand in den Röhren auf den Nullpunkt einstellt und ohne den Temperaturausgleich abzuwarten, 5 Minuten lang schüttelt.

Ist die Wasserstoffsuperoxydmenge etwas zu viel gewesen, so dürfte auch das Resultat etwas zu hoch ausfallen, aber jedenfalls genau genug, um bei einem zweiten Versuch die richtige Menge Wasserstoffsuperoxyd nach vorstehender Tabelle anwenden zu können.

Das genaue Resultat, das bei der zweiten Analyse erreicht wird, entschädigt die kleine Mühe der kurzen Voruntersuchung voll und ganz.

Aus dem Gang der Arbeit hat sich stets gezeigt, dass bei einem grösseren Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd die Resultate um 1 bis 2% zu hoch ausfallen.

Wenn nun Marchlewsky bei 5 Minuten langem Schütteln zu hohe Resultate erhalten hat, so müssen dieselben nach meinen Versuchen zweifellos auf Anwendung eines zu grossen Ueberschusses von Wasserstoffsuperoxyd zurückgeführt werden. Während ich anfangs glaubte, die Sauerstoffzunahme entstände in Folge Einwirkung des gebildeten Chromoxydsalzes, spricht Marchlewsky[1]) die Ansicht aus, dass die zu hohen Zahlen,

[1]) Zeitschrift für angew. Chemie 1891 S. 393.

die er erhielt, durch eine spontane Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes hervorgerufen worden seien und zwar soll durch das blosse Schütteln aus dem Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff entwickelt werden.

Um mir diesbezüglich Gewissheit zu verschaffen, führte ich verschiedene Versuche mit einer Chromalaunlösung aus, indem ich dieselbe einige Minuten mit Wasserstoffsuperoxyd schüttelte, aber durch dieselbe wurde keine Sauerstoffentwicklung herbeigeführt; ich reducirte sodann 25 cc obiger Dichromatlösung mit der nötigen Menge Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure, fügte dem gebildeten Chromoxydsalz noch weitere 5 cc Wasserstoffsuperoxyd zu und schüttelte heftig. Auch diesmal konnte ich keine Gasentwicklung wahrnehmen. Es stand somit für mich fest, dass das Wasserstoffsuperoxyd sich beim Schütteln nicht zersetzt, sowie dass auch das Chromoxydsalz nicht die Ursache der Zersetzung sein kann. Demnach muss man wohl annehmen, dass die zu hohen Resultate bei Anwendung eines allzugrossen Ueberschusses von Wasserstoffsuperoxyd auf Bildung einer noch höher oxydirten Verbindung als die Ueberchromsäure zurückzuführen sind, und dass diese hohe oxydirte Verbindung dann gleichfalls unter Entwicklung einer entsprechend grösseren Saurestoffmenge zu Chromoxyd reducirt wird.

Etwas Bestimmtes lässt sich hierüber kaum sagen, da selbst die Existenz der Ueberchromsäure von einigen Autoren bezweifelt wird, welche die bekannte blaue, beim Zusammenbringen eines chromsauren Salzes mit Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure entstehende Verbindung als eine Addition von Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd ($CrO_3 \cdot H_2O_2$)[1]) betrachten.

[1]) Schmidt, pharm. Chem. 1892 S. 160.

II.

Ferricyankalium-Methode.

Kommt Ferricyankalium mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zusammen, so entwickelt sich reichlich Sauerstoff und das Ferricyankalium wird hiebei zu Ferrocyankalium reducirt nach folgender Gleichung:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 2\,KOH + H_2O_2 = 2\,K_4FeCy_6 + 2\,H_2O + O_2$$

Da die Reaktion nur in alkalischer Lösung vor sich geht, d. h. solange noch Alkali vorhanden, so hat man diese Methode nicht nur zur Bestimmung des Ferricyankaliums selbst, sondern auch der freien Alkalien und alkalischen Erden ausgearbeitet. Weiss man anderseits, wie viel cc Sauerstoff eine alkalische Ferricyankaliumlösung entwickelt, bringt sodann in die Lösung gleichzeitig einen oxydirbaren Körper und bestimmt nach dessen Oxydation die alkalische Lösung, so lässt sich aus der Differenz des entwickelten Sauerstoffes die Menge des zugesetzten Körpers berechnen.

Diese Methoden wurden zur Zeit von H. Quinke und Bünte unter Anleitung Baumann's ausgearbeitet und in der Zeitschrift für angewandte Chemie veröffentlicht.

Verfasser beschäftigten sich vorzugsweise mit der Ausführbarkeit dieser Methode bei Anwendung von Kalium- und Natrium-, von Baryum-, Strontium- und Calcium-Hydroxyd und legten weniger Gewicht auf die Menge des anzuwendenden Wasserstoffsuperoxyds. Schon

durch die Thatsache, dass Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung durch Schütteln oder bei längerer Einwirkung zersetzt wird, war es höchst wahrscheinlich, dass auch hier die Grenze für die Menge desselben keine allzugrosse sein dürfte. Wenige Versuche, die ich mit verschiedenen Mengen Wasserstoffsuperoxyd ausführte, bestätigten diese Annahme vollständig. Ich schlug daher, um Grenzwerthe für die Menge des Wasserstoffsuperoxyds zu ermitteln, den in der vorigen Methode gewählten Weg ein und führte einerseits Versuche aus mit beliebiger Menge Wasserstoffsuperoxyd, anderseits solche, bei denen anfangs die theoretische, sodann grössere Mengen Wasserstoffsuperoxyd angewendet wurden.

Ich benutzte dazu eine Lösung von 39,3883 gr eines sehr reinen und getrockneten Ferricyankaliums in 1000 cc Wasser; dieselben entwickeln nach obiger Gleichung berechnet 1337,61 cc O bei 0° und 760 mm. 1 cc O entspricht somit 0,02944 gr $K_6Fe_2Cy_{12}$.

Von dieser Lösung wurden stets zu den einzelnen Versuchen 25 cc und 5 cc Kalilauge (1 + 2) verwandt.

a) Versuche mit beliebiger Menge Wasserstoffsuperoxyd.

No.	Abgelesen. Barometer	Reducirter Barom	Temp.	Entwicklt. cc	Reducirte cc	Menge $K_6Fe_2Cy_{12}$ gefunden	berechnet	%
1	71 —18	694	16,2	39,09	33,70	0,99212	0,9847	100,89
2	„	„	„	38,87	33,51	0,98653	„	100,20
3	„	„	16,3	38,78	33,43	0,98417	„	99,97
4	„	„	„	39,02	33,63	0,99006	„	100,59
5	„	„	16,4	39,02	34,68	0,99153	„	100,71

Die Versuche zeigen fast alle ein zu hohes Resultat, welches seinen Grund darin hatte, dass, wie es sich später herausstellte, zu den Versuchen teils zu viel Wasserstoffsuperoxyd genommen, teils auch zu lange geschüttelt wurde.

b) Versuche mit steigender Menge Wasserstoffsuperoxyd, mit der theoretischen Menge beginnend, und mit verschiedener Schüttelzeit.

Nr.	Abgelesen. Barom.	Reducirter Barom.	Temp.	Entwickelt cc	Reducirte cc	Mittel	Menge $K_6Fe_2Cy_{12}$ gefunden	berechn.	Angew. H_2O_2 in gr.	Schüttelz.	%
6	715—16	701	14,6	38,15	33,38						
7	„	703	11,8	37,57	33,32	33,35	0,98182	0,9847	0,0507 = theoret. Menge	1	99,73
8	„	„	12,1	37,65	33,35						
9	„	702	12,3	37,64	33,37						
10	„	„	12,8	37,85	33,39	33,39	0,98300	„	„	2	99,85
11	„	„	13,0	37,86	33,42						
12	„	700	15,0	38,38	33,50						
13	„	„	15,2	38,40	33,50	33,49	0,9859	„	„	5	100,14
14	„	„	15,4	38,40	33,48						
15	„	703	11,6	37,67	33,43				0,076 =		
16	„	„	11,7	37,70	33,45	33,43	0,98417	„	$1^1/_2$fache	1	99,97
17	„	„	11,8	37,67	33,41				theor. Mng.		
18	„	703	12,0	37,77	33,45						
19	„	„	12,0	37,75	33,43	33,45	0,98476	„	„	2	100,02
20	„	„	12,2	37,74	33,47						
21	„	„	12,3	37,91	33,53						
22	„	„	12,4	37,91	33,50	33,50	0,98624	„	„	5	100,17
23	„	„	12,6	37,93	33,49						
24	720—16	705 6	14,6	38,00	33,48				0,1015 =		
25	„	„	14,2	37,90	33,46	33,475	0,9855	„	2fach. the-	1	100,10
26	„	706	14,4	37,95	33,49				oret. Mng.		
27	„	„	14,1	37,94	33,52						
28	„	„	14,8	38,05	33,50	33,50	0,98624	„	„	2	100,17
29	„	„	14,8	38,05	33,50						
30	717—16	703	14,2	38,17	33,57						
31	720—16	706	14,1	37,97	33,56	33,55	0,9877	„	„	5	100,35
32	„	„	14,4	38,00	33,54						
33	„	704	16,7	38,44	33,55				0,15234 =		
34	„	„	16,2	38,40	33,56	33,56	0,9880	„	3fach. the-	1	100,38
35	„	„	16,6	38,55	33,66				oret. Mng.		
36	„	704 5	16,0	38,49	33,69	33,68	0,9915	„	„	2	100,71
37	„	704	16,4	38,65	33,77	33,77	0,9941	„	„	3	100,98
38	„	„	16,4	38,73	33,95	33,95	0,99948	„	„	5	101,52

Die Versuche lassen erkennen:

1) dass bei Anwendung der dreifachen theoretischen Menge Wasserstoffsuperoxyd das Resultat zu hoch ausfällt, wenn man länger als eine Minute schüttelt,

2) dass die $1^1/_2$ bis 2fache theor. Menge Wasserstoffsuperoxyd die besten Resultate liefert,

3) dass eine Minute Schüttelzeit bei der unter 2 genannten Menge Wasserstoffsuperoxyd ausreicht, eine längere Zeit dagegen das Resultat entsprechend erhöht. Jedoch vermag auch ein längeres Schütteln die Resultate nicht unbrauchbar zu machen, wenn man nicht mehr als das doppelte der theoret. Menge Wasserstoffsuperoxyd verwendet; denn die grösste Abweichung macht dann noch nicht 1 Procent aus.

Beweist mithin die vorstehende Versuchsweise aufs neue die Genauigkeit der gasvolumetr. Bestimmung, so dürften sich doch für denjenigen, welcher absolut genaue Resultate erreichen will, folgende Vorsichtsmassregeln empfehlen.

Man nehme bei einer 50cc fassenden Bürette bis zu 1,17gr.; bei einer 100cc fassenden bis zu 2,6gr. Substanz, die 1½ bis 2fache theoret. Menge Wasserstoffsuperoxyd und schüttle 1 Minute lang.

Ich habe auch hier, ähnlich wie in der vorigen Methode, eine Tabelle angelegt, aus der leicht zu ersehen ist, wie viel cc bei 0° und 760 mm aus einer gegebenen Menge $K_6Fe_2Cy_{12}$ entwickelt werden, welche Menge H_2O_2 zu nehmen ist und wie viel diese einer 2—2,5—3% Wasserstoffsuperoxydlösung entspricht.

$K_6Fe_2Cy_{12}$	Entwickelt cc O bei 0° u. 760 mm	Wasserstoffsuperoxydmenge in gr		Wasserstoffsuperoxydmenge in cc einer		
		theoretisch	praktisch	2%	2,5%	3%
0,29443	10	0,01518	0,02277	1,1	0,91	0,79
0,58886	20	0,03036	0,04554	2,2	1,82	1,58
0,88329	30	0,04554	0,06831	3,3	2,73	2,37
1,17772	40	0,06072	0,09108	4,4	3,64	3,16
1,47215	50	0,07590	0,11385	5,5	4,55	3,95
1,76658	60	0,09108	0,13662	6,6	5,46	4,74
2,06101	70	0,10626	0,15939	7,7	6,37	5,53
2,35544	80	0,12144	0,18216	8,8	7,28	6,32
2,64987	90	0,13662	0,20493	9,9	8,19	7,11
2,94430	100	0,15180	0,22770	11,0	9,10	7,90

Für je 10 cc O, die man erwartet, nimmt man also 1—0,8 cc 2—3% Wasserstoffsuperoxyd. Unter Einhaltung dieser Bedingungen und mit Benützung dieser Tabelle habe ich noch folgende Beleg-Analysen ausgeführt:

Nr.	Abgelesen. Barom.	Reducirter Barom.	Temp.	Entwickl. cc	Reducirte cc	Gefundener $K_6Fe_2Cy_{12}$	%
1	Angew. Substanz = 1,070; angew. H_2O_2 = 2,7 cc e. 3% Lösg.[1])						
	713	699	13,6	42,84	36,53	1,0755	99,86
2	Angew. Substanz = 0,9406 gr; angew. H_2O_2 = 2,5 cc						
	713	699	14,3	36,52	31,91	0,9396	99,9
3	Angew. Substanz = 1,0143 gr; angew. H_2O_2 = 3 cc						
	710	694	16,8	39,96	34,37	1,01155	99,72
4	Angew. Substanz = 1,1956 gr; angew. H_2O_2 = 3,2 cc						
	710	694	16,9	47,22	40,60	1,1955	99,99
5	Angew. Substanz = 1,2018 gr; angew. H_2O_2 = 3,3 cc						
	710	694	16,9	47,40	40,76	1,200	99,85

Diese Resultate zeigen zur Genüge die Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit der Methode unter den oben genannten Bedingungen. Während bei der vorher abgehandelten Methode das im Ueberschuss zugesetzte Wasserstoffsuperoxyd durch eine unbekannte intermediäre Chromverbindung zersetzt wird, tritt hier durch Einwirkung des Alkalis auf das Wasserstoffsuperoxyd eine Vergrösserung des Sauerstoffvolums ein.

Um mir ein Bild von der Grösse der Zersetzung durch das Alkali zu machen, stellte ich folgende Versuche an:

5 cc KOH (1+2), welche mit 25 cc H_2O verdünnt wurden, entwickelten mit 10 cc einer 3% Lösung

[1]) Nach der Tabelle würde diese Menge eine zwischen 0,04554 und 0,06072 kommende theoret. Menge H_2O_2 fordern; genommen wurde praktisch das Mittel zwischen 2,3 und 3,1 = 2,7 cc einer 3% Lösung.

nach 10 Minuten Schütteln 2,8 cc O
„ 1 „ „ 0,85 „ „

Dieselbe Menge KOH mit 5 cc H_2O_2 entwickelte
nach 10 Minuten Schütteln 1,6 cc O
„ 1 „ „ 0,4 „ „

Dieselbe Menge mit 2 cc H_2O_2
nach 10 Minuten Schütteln 0,85 cc O
„ 1 „ „ 0,09 „ „

Man sieht hieraus, dass bei einer Minute Schüttelzeit, wie bei dieser Methode vorgeschrieben wird und bei Anwendung von 2 cc H_2O_2 die Volumvergrösserung eine fast verschwindende ist. Bedenkt man jedoch, dass nach Vollendung der Reaktion niemals 2 cc einer 3% H_2O_2lösung im Ueberschuss bleiben, so ergibt sich hieraus, dass der durch das Alkali eventuell hervorgegangene Fehler ein kaum nennenswerther ist.

III.

Kaliumpermanganat-Methode.

Diese Methode wurde von Lunge angegeben und von Vanino unter Anleitung Baumann's einer Prüfung unterzogen und genau ausgearbeitet.

Sie beruht darauf, dass Kaliumpermanganat durch Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Säure unter Sauerstoffentwicklung zu Manganosalz reducirt wird nach folgender Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2O_2 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 4\,H_2O + 10\,O.$$

Vanino hatte sich die Aufgabe gestellt, eine vergleichende Untersuchung auszuführen über die Genauigkeit der maassanalytischen Bestimmung des Kaliumpermanganats und der gasanalytischen.

Die von demselben angeführten Resultate, welche er mit stärkeren und schwächeren Lösungen von Kaliumpermanganat erhielt, sind sehr zufriedenstellend und beweisen vollkommen die Richtigkeit der Methode.

Vanino arbeitete stets mit 5 cc der käuflichen Wasserstoffsuperoxydlösung. Zur Entscheidung, ob auch hier, ähnlich wie bei den vorhergehenden Methoden, ein grösserer Ueberschuss oder ein längeres Schütteln das Resultat beeinflusst, und ob eventuell auch hier Grenzwerthe für die Menge des Wasserstoffsuperoxyds aufzustellen sind, habe ich ebenfalls eine Reihe von Ver-

suchen mit wechselnder Menge Wasserstoffsuperoxyd und verschieden langer Schüttelzeit ausgeführt.

Als Gegencontrolle bediente ich mich ebenfalls wie Vanino der Volhard'schen Methode, die bekanntlich darin besteht, dass man zu einer mit Salzsäure angesäuerten Jodkaliumlösung die Permanganatlösung zufliessen lässt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung titrirt. Die Permanganatlösung hatte ich aus mehrfach umkrystallisirtem Salze dargestellt und liess sie einige Tage zur Zersetzung der etwa im Wasser vorhandenen organ. Substanzen stehen. Zur Einstellung der Natriumthiosulfatlösung benützte ich mehrfach umsublimirtes und längere Zeit über Schwefelsäure aufbewahrtes Jod und bewahrte die Lösung in einem Glasgefässe auf, das mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen war. In der einen Oeffnung befand sich eine Natronkalkröhre zur Abhaltung der Kohlensäure der Luft, die nach einigen Autoren viel zur Zersetzung der Lösung beitragen soll, während in der anderen eine heberartig gebogene Glasröhre sich befand, die direkt mit einer Normalbürette in Verbindung stand, sodass dieselbe ohne Oeffnen der Flasche gefüllt werden konnte.

Die maassanalytische Bestimmung ergab, dass 25 cc der Permanganatlösung 21,95067 mgr Sauerstoff entsprechen.

Aus der obigen Gleichung ist ersichtlich, dass die entwickelte Sauerstoffmenge zur Hälfte aus dem Wasserstoffsuperoxyd, zur anderen Hälfte aus dem Kaliumpermanganat stammt, dass somit das gasanalytisch erhaltene Sauerstoffvolum mit 2 dividirt werden muss, um die dem Kaliumpermanganat zukommende Menge zu erfahren

Bei Ausführung der gasanalytischen Versuche wurden jedesmal 25 cc Permanganatlösung und 15 cc verdünnte Schwefelsäure in das Zersetzungsgefäss gebracht.

das Kölbchen anfangs mit der theoretischen Menge Wasserstoffsuperoxyd, sodann mit $1^1/_2$, —3, 4 und 5fachen beschickt und je 1, 2 und 5 Minuten lang geschüttelt.

Die theoretische Menge Wasserstoffsuperoxyd wurde nach obiger Gleichung, wonach 2 Molekülen (= 315,34 gr) $KMnO_4$ = 5 Moleküle (= 169,6 gr) H_2O_2 beanspruchen, berechnet und es ergab sich, dass 25 c c $KMnO_4$ lösung = 0,04662 gr H_2O_2 zur Ueberführung in Manganosalz bedürfen.

Nr.	Abgelesen. Barom.	Reducirter Barom.	Temp.	Entwickelt. cc	Reducirte cc	Erhaltene Menge O in mgr gasanal.	massanal.	Angew. Menge H_2O_2	Schüttelz.	%
1	718, 16	700	18,4	35,37	30,52	21,8077	21,9506	0,04662 theor. Menge	1	99,34
2	„	„	18,5	35,42	30,55	21,82919	„	„	2	99,44
3	„	„	18,5	35,45	30,57	21,8534	„	„	5	99,47
4	„	„	18,5	35,47	30,60	21,8649	„	0,06993 = $1^1/_2$fch. theoret. Menge	1	99,54
5	„	„	18,7	35,53	30,63	21,8863	„	„	2	99,67
6	„	„	19,0	35,60	30,68	21,9220	„	„	5	99,86
7	„	699	19,2	35,74	30,73	21,9578	„	0,09324 = doppelt theoret. Menge	1	100,00
8	„	„	19,4	35,74	30,69	21,9292	„	„	2	99,86
9	„	„	19,4	35,80	30,76	21,9792	„	„	5	100,12
10	„	„	19,2	35,72	30,71	21,9435	„	0,13986 = 3fache theoret. Menge	1	99,96
11	„	„	19,2	35,70	30,69	21,9292	„	„	2	99,86
12	„	„	19,1	35,70	30,71	21,9435	„	„	5	99,96
13	„	„	19,8	35,80	30,69	21,9292	„	0,18548 = 4fache theoret. Menge	1	99,86
14	„	„	19,8	35,86	30,74	21,9649	„	„	2	100,06
15	„	„	19,7	35,88	30,77	21,9863	„	„	5	100,12
16	„	700	18,6	35,64	30,73	21,9578	„	0,2331 = 5fache theoret. Menge	1	100,00
17	„	„	18,4	35,60	30,71	21,9435	„	„	2	99,93
18	„	„	18,4	35,62	30,73	21,9578	„	„	5	100,03

Bei Betrachtung dieser Resultate zeigt sich zunächst,

1) dass die theoretische Menge Wasserstoffsuperoxyd zur Erlangung genauer Resultate nicht ausreicht, eine Wahrnehmung, die auch von Lunge und Vanino gemacht wurde,
2) dass eine grössere Menge Wasserstoffsuperoxyd, selbst nicht einmal die 5fache der theoretischen, einen schädlichen Einfluss auf das Resultat hat und
3) dass aller Sauerstoff nach einer Minute Schüttelzeit entwickelt ist und auch bei längerem Schütteln keine Zersetzung des im Ueberschuss zugesetzten Wasserstoffsuperoxyds eintritt.

Hieraus ergibt sich, dass bei der Bestimmung des Kaliumpermanganats auf gasanalytischem Wege in Bezug auf die anzuwendende Menge Wasserstoffsuperoxyd keine Grenzwerthe eingehalten werden müssen.

Die allgemeine Anwendungsweise ist somit folgende: Man nehme 25—30 cc Permanganatlösung, je nach der Stärke derselben und der Grösse der Bürette (man beachte, dass 0,01 gr $KMnO_4$ nach obiger Gleichung = 3,47 cc O bei 0° und 760^{mm} entwickelt), 10—20 cc verdünnte Schwefelsäure, Wasserstoffsuperoxydlösung soviel, dass die theoretisch verlangte Menge überschritten ist, und schüttle eine Minute lang.

Gesammt-Résumé.

Die Kaliumpermanganat-Methode gibt Resultate, die mit den auf maassanalytischem Wege gewonnenen vollständig übereinstimmen. In Bezug auf die Menge des Wasserstoffsuperoxyd sind, sobald die theoretische

überschritten, keinerlei Bedingungen einzuhalten. Ein 1 Minute langes Schütteln ist vollständig ausreichend.

Die Methoden zur Bestimmung des Kaliumdichromats und Kaliumferricyanids liefern gleichfalls exakte Resultate, sobald die bei jeder Methode angegebenen Grenzwerthe in Bezug auf die Menge des Wasserstoffsuperoxyds und Zeit des Schüttelns eingehalten werden.

Die von Marchlewsky bei der Kaliumdichromat-Methode erhaltenen falschen Resultate sind also auf Nichtbeachtung dieser Grenzwerthe zurückzuführen.

Die Methoden sind somit nicht nur einer allgemeinen Anwendung fähig, sondern in Bezug auf Zeitersparniss und Einfachheit der betreffenden maass- oder gewichtsanalytischen sogar vorzuziehen.

IV.

Gasanalytische Bestimmung des freien Chlors.

Zur Bestimmung des freien Chlors in wässriger Lösung existiren sowohl gewichts- als maassanalytische Methoden.

Eine der bekanntesten gewichtsanalytischen besteht darin, dass man zu einer abgewogenen Menge Chlorwasser eine Lösung von Natriumthiosulfat im Ueberschuss zusetzt und die Mischung einige Zeit bei Seite stellt. Das Chlorwasser oxidirt hiebei eine dem Chlor entsprechende Menge Natriumthiosulfat zu saurem Natriumsulfat unter Bildung von Salzsäure nach folgender Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + 4\ Cl_2 + 5\ H_2O = NaHSO_4 + 8\ HCl$$

Die im Ueberschuss zugesetzte Menge Natriumthiosulfat wird durch Kochen unter Zusatz von etwas Salzsäure zersetzt, der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt und das Filtrat zur Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum versetzt und im Uebrigen auf bekannte Weise verfahren. Aus der Menge der erhaltenen Schwefelsäure wird das Chlor berechnet.

Diese Methode liefert wohl bei exaktem und vorsichtigem Arbeiten genaue Resultate, ist aber, wenn es gilt, sich rasch über die Stärke eines Chlorwassers zu informieren, zu zeitraubend und umständlich.

Ausser dieser wandte man noch eine Methode an, die zwar etwas rascher auszuführen ist, auf grosse Genauigkeit jedoch keinen Anspruch machen kann. Man gibt in ein Becherglas, das etwas mit Salzsäure angesäuertes Wasser enthält, eine abgewogene Menge Chlorwasser und setzt solange von einer bekannten Menge reinen Eisenvitriols zu, bis eine herausgenommene Probe mit Ferricyankalium einen blauen Niederschlag hervorbringt, wodurch angezeigt wird, dass alles freie Chlor zur Oxydation des Ferrosulfats in Ferrisulfat verbraucht ist, und dass bereits ein kleiner Ueberschuss von Ferrosulfat vorhanden ist, welches mit Ferricyankalium Berlinerblau bildet.

Es dürfte heutzutage wohl Niemandem mehr einfallen, weder die eine noch die andere Methode anzuwenden, seitdem man in der maassanalytischen Bestimmung eine Methode gefunden hat, die an Genauigkeit und Kürze der Ausführung nichts zu wünschen übrig lässt. Bekanntlich setzt man hiebei einer genau abpipettirten Menge Chlorwasser etwas Jodkalium zu, wodurch eine dem Chlor entsprechende Menge Jod frei gemacht wird, und titrirt dasselbe mit einer Natriumthiosulfatlösung.

Die Brauchbarkeit dieser Methode hängt somit von einer genau eingestellten Natriumthiosulfatlösung ab. Die Herstellung dieser fordert aber erstens viel Zeit und Mühe, indem man sich zuvor ein völlig reines Jod zur Controlle der Lösung bereiten muss, sodann ist dieselbe trotz grosser Vorsicht in Folge Einwirkung des Lichtes, des Sauerstoffs und der Kohlensäure der Luft nicht lange haltbar, sodass schon nach kurzer Zeit eine Prüfung auf den Gehalt notwendig wird; ferner dürfte der Preis des Jodkaliums und des Jods bei vielen Analysen, wie sie in der Technik vorkommen, wohl zu berücksichtigen sein. Alle diese Punkte sprechen nicht

sehr zum Vortheile dieser Methode, sie dürften ganz besonders dann sehr fühlbar werden, wenn nur von Zeit zu Zeit einige Bestimmungen auszuführen sind, wobei es also jedesmal nötig wäre, den Gehalt vorher zu controllieren. Die durch die Titration gewonnene Zeit wäre auf diese Weise nur eine scheinbare, da sie durch die Controlle wieder verloren ginge.

Durch die guten Resultate der vorher abgehandelten gasanalytischen Methoden, besonders durch ihre Einfachheit und Kürze der Ausführung angeregt, versuchte ich das Chlorwasser ebenfalls gasanalytisch zu bestimmen, von seiner Eigenschaft ausgehend, sich mit Wasserstoffsuperoxyd in Salzsäure und Sauerstoff umzusetzen.

Ob und inwieweit sich diese Eigenschaft gasanalytisch verwerthen, unter welchen Bedingungen die eventuelle Bestimmung am leichtesten und exaktesten sich ausführen lässt, soll im folgenden behandelt werden.

Um eine genaue Controlle über die Stärke des Chlorwassers zu besitzen, bediente ich mich oben erwähnter maasanalytischer Methode. Ich stellte mir eine Lösung des im Handel ziemlich rein vorkommenden Natriumthiosulfats im Verhältniss von 20 : 1000 dar und bewahrte dieselbe in dem Seite 24 berschriebenen Glase auf. Den Titer derselben stellte ich mit mehrfach umsublimirtem und allen Anforderungen der Reinheit entsprechenden Jode ein.

Es verlangten von dieser Lösung:

0,2967 gr Jod 29,15 c c $Na_2S_2O_3$ Lösung;

folglich entspricht 1 c c dies. Lös. = 0,010178 gr Jod.

0,2937 gr Jod 28,85 c c $Na_2S_2O_3$ Lösung;

folglich entspricht 1 c c dies. Lös. = 0,010180 gr Jod.

0,4650 gr Jod 45,65 c c $Na_2S_2O_3$ Lösung;

folglich entspricht 1 c c dies. Lös. = 0,010186 gr Jod.

Im Mittel also entsprach 1 c c $Na_2S_2O_3$lösung 0,01018 gr Jod oder 0,02845 gr Chlor.

Das frisch bereitete Chlorwasser befand sich in einem schwarzen Glase, das mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen war; in der einen Oeffnung derselben befand sich eine heberartig gebogene Glasröhre, über deren Ende ein Gummischlauch mit einem Quetschhahn gezogen war, sodass die Pipette ohne der Schädlichkeit des Chlors ausgesetzt zu sein, durch Aufsteigenlassen des Chlorwassers gefüllt werden konnte, in der anderen Oeffnung war eine gebogene Glasröhre, die mit einem Kippchen Kohlensäure Apparate in Verbindung stand, um einen möglichst vollständigen Luftabschluss herzustellen.

Die Titration des Chlorwassers wurde unter Berücksichtigung aller hiebei in Anwendung kommenden Bedingungen und unter Benützung täglich frisch bereiteter und filtrirter Stärkelösung ausgeführt.

Die gasanalytischen Versuche wurden in dem anfangs beschriebenen Azotometer gemacht und zwar in der weiter unten erörterten Weise.

Auf eine gasanalytische Bestimmung folgte immer eine maassanalytische, wobei letztere als richtig angenommen und erstere darnach in Procente berechnet wurde.

Nach folgender Gleichung:

$$2\,Cl + H_2O_2 \quad 2\,HCl + O_2$$

entspricht also 1 Molekül O gleich 1 Molekül Cl;
es verhält sich folglich:

O : Cl = 1,42908 (= Gewicht eines cc O bei 0° und 760 mm)
= 0,003167

1 cc entspricht somit 0,003167 gr Chlor.

Versuche:

Nr.	Abgelesener Barom.	Reducirter Barom.	Temp.	Entwickelt cc	Reducirte cc	Gefundene Menge Chlor gasanal.	Gefundene Menge Chlor massan.	%	Schütteln n. Minuten
1	726	710	15,5	13,71	12,138	0,03849	0,0392	97,91	10
2	„	„	15,5	13,60	12,03	0,0381	„	97,06	15
3	„	„	13,35	13,35	11,79	0,0376	0,03869	96,3	20

Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, dass die Resultate der gasanalytischen im Vergleiche mit denen der massanalytischen Methode zu klein sind. Es hat dies seinen Grund darin, dass sich das Chlor während der Zeit des Temperaturausgleiches verflüchtigt, schon erkenntlich daran, dass der Wasserstand in der Bürette selbst nach einer Zeit, in der die Temperatur völlig ausgeglichen sein musste, stets in Abnahme, beziehungsweise das Gasvolum im Zunehmen begriffen war. Die Resultate fallen um so kleiner aus, je länger man nach dem Einsetzen des Zersetzungsgefässes in das Kühlwasser mit dem Schütteln wartet. Es war somit unbedingt erforderlich, das Chlor in eine nicht flüchtige Form überzuführen. Ich brachte desshalb zuvor in das Zersetzungsgefäss einige c c Kalilauge und liess das Chlor unter Umschwenken einlaufen. Hiedurch wurde zwar das Chlor in unterchlorige Säure übergeführt, allein der chemische Vorgang beim Zusammenbringen mit Wasserstoffsuperoxyd blieb derselbe; es wird auf 1 Mol. Cl. = 1 Mol. O entwickelt.

$$2\,Cl. + 2\,KOH = KCl + KClO + H_2O$$

$$KClO + H_2O_2 = KCl + H_2O + O_2$$

Diese Methode ist eigentlich in dieser Weise nichts Neues mehr, da schon Prof. Lunge (chem. Industr. 1885) und später Vanino die Bestimmung der unterchlorigen Säure im Chlorkalk auf gasanalytischem Wege ausarbeiteten.

Aber es sind noch keine Versuche darüber angestellt worden, ob freies Chlor beim Behandeln mit Kalilauge vollständig in unterchlorige Säure sich überführen und solche sich mit Wasserstoffsuperoxyd bestimmen lässt.

Ich habe zunächst durch Versuche zu erfahren gesucht, in welcher Stärke man die Kalilauge anwenden muss, um eventuell richtige Resultate zu erhalten. Es

ist klar, dass dieselbe nicht allzu concentrirt sein darf, weil die Bildung von chlorsaurem Kali befürchtet werden muss; ich wandte desshalb anfangs 15% Kalilauge an und führte die folgenden Versuche derart aus, dass ich 5 cc Kalilauge in das Zersetzungsgefäss brachte, und 10 cc Chlorwasser einlaufen liess.

No.	Abgelesen. Barometer	Reducirter Barom.	Temp.	Entwicklt. cc	Reducirte cc	Erhaltene Menge Chlor in mgr gasanal.	massanal.	%
4	728—16	712	16,1	9,98	8,83	0,027963	0,028773	97,19
5	„	„	16,0	9,93	8,78	0,027834	0,028755	96,79
6	„	„	15,9	9,88	8,74	0,027713	0,028545	97,08
7	„	„	16,0	9,4	8,31	0,02634	0,027223	96,76
8	„	„	16,1	8,5	7,52	0,02378	0,024590	96,69

Die Versuche lieferten, wie ersichtlich, sämmtlich zu niedere Resultate. Da die Möglichkeit vorhanden war, dass die Kalilauge noch zu stark angewendet worden war, so verfuhr ich bei den nächstfolgenden Versuchen derart, dass ich 2—10 cc 15% Kalilauge in das Zersetzungsgefäss brachte, dieselben noch mit Wasser bis zu 50 cc verdünnte, dann erst das Chlorwasser unter Umschütteln einlaufen liess und das Kölbchen mit 2,5 cc einer 3% Wasserstoffsuperoxydlösung beschickte.

Nr.	Abgelesener Barom.	Reducirter Barom.	Temp.	Entwicklt. cc	Reducirte cc	Erhaltene Menge Chlor in mgr gasanal.	massanal.	Angew. Menge K(OH) cc	%
9	725	714	10,2	18,20	16,48	0,05220	0,05255	2	99,33
10	„	„	„	18,10	16,39	0,05191	0,05228	2	99,29
11	„	„	10,1	18,50	16,76	0,05308	0,05334	3	99,69
12	„	„	11	18,40	16,59	0,05254	0,05259	3	99,90
13	„	„	10,8	18,50	16,72	0,05295	0,05295	4	100,00
14	„	„	11,4	18,45	16,61	0,05262	0,05268	4	99,88
15	727	711	16,8	19,1	16,84	0,05331	0,05335	5	99,92
16	„	„	16,9	19,1	16,82	0,05327	0,05333	5	99,90
17	725	713	11,6	18,4	16,56	0,0 324	0,05333	5	99,83
18	„	„	11,6	18,35	16,51	0,05228	0,05283	7,5	98,78
19	„	„	12,0	18,4	16,52	0,05236	0,05295	10,0	98,88
20	726	710	16,8	18,75	16,50	0,05225	0,05362	„	97,44
21	„	„	16,6	18,44	16,24	0,05243	0,05362	„	97,78
22	725	713	12,2	17,5	15,70	0,04973	0,05529	15,0	89,93
23	„	„	12,0	17,4	15,62	0,04929	0,05529	20,0	89,50

Aus den vorliegenden Versuchen ergibt sich, dass bei Anwendung 0,5% Chlorwassers 3 -5 cc einer 15% Kalilauge, die vorher mit Wasser auf 50 cc verdünnt worden waren (oder 50 cc einer 1—1,5% Kalilauge) vollständig genügen und zufriedenstellende Resultate liefern; ferner dass mit der Zunahme der Menge der Kalilauge die Resultate kleiner werden.

Letzteren Umstand erkläre ich mir damit, dass der Chlor hiebei nicht ganz in unterchlorige Säure, sondern in geringer Menge auch in Chlorsäure übergeführt wird.

Wenn nun für ein 0,5% Chlorwasser 15 cc 5% Kalilauge bereits das Maximum der anzuwendenden Menge darstellt, so ist klar, dass für ein minder procentisches entsprechend weniger etwa 4 cc oder je nach der Stärke desselben auch 2 cc zu Kalilauge anzuwenden sind.

Zur Feststellung der passendsten Menge Wasserstoffsuperoxyd stellte ich die nachfolgenden Versuche an mit 2—5 cc 15% Kalilauge, die wie oben mit Wasser auf 50 cc verdünnt worden waren, und 2,5—5—7,5 und 10 cc Wasserstoffsuperoxydlösung:

Nr.	Abgelesener Barom.	Reducirter Barom.	Temp.	Entwicklt. cc	Reducirte cc	Gefundene Menge Chlor in mgr gasanal.	massanal.	Angew. cc K(OH)	Angew. cc H_2O_2	%
24	728	716	11,0	13,83	12,52	0,039688	0,3970	2	2,5	99,96
25	„	„	11,7	13,86	12,51	0,03964	„	„	5,0	99,87
26	„	712	16,4	14,18	12,54	0,03972	„	„	7,5	100,05
27	„	„	16,5	14,32	12,63	0,040025	„	„	10,0	100,82
28	724	708	16,4	14,10	12,39	0,03925	0,03926	4	2,5	99,98
29	„	„	16,3	14,12	12,41	0,03932	„	„	5,0	100,17
30	„	„	16,2	14,20	12,49	0,03957	„	„	7,5	100,78
31	„	„	16,2	14,29	12,57	0,03980	„	„	10,0	101,37
32	„	709	16,0	14,02	12,35	0,03912	„	5	2,5	99,66
33	„	„	15,9	14,08	12,41	0,03932	„	„	5,0	100,15
34	„	„	15,7	14,18	12,50	0,0 961	„	„	7,5	10 ,89
35	„	„	15,5	14,27	12,59	0,03990	„	„	10,0	101,63

Die Versuche lassen erkennen,

1) dass bei Anwendung von 2,5—5 cc 3% Wasser-

stoffsuperoxydlösung die Resultate als sehr gute zu bezeichnen sind,

2) dass bei grösserer Menge als die bezeichnete die zersetzende Wirkung des Alkali auf das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd wieder zu Tage tritt, wie dies genau so bei der Ferricyankali-Methode bemerkt wurde.

Der Menge des anzuwendenden Wasserstoffsuperoxyds sind somit keine enge Grenzen gezogen; denn wenn schon 2,5 cc derselben für das vorliegende fast 0,4% Chlorwasser genügen, so reichen gewiss 5 cc, welche auch hier noch zulässig sind, für ein 0,5 oder 0,6% Chlorwasser aus; ein stärkeres dürfte wohl kaum zur Verwendung kommen.

Auf Grund beider Versuchsreihen dürften sich daher für die gasanalytische Bestimmung des Chlorwassers folgende allgemeine Bedingungen aufstellen lassen:

Man bringe bei Anwendung von 10 cc Chlorwasser je nach der Stärke desselben 2—5 cc einer 15% Kalilauge in das Zersetzungsgefäss, verdünne dieselbe mit Wasser auf 50 cc (oder verwende gleich 50 cc einer 0,6—1,5% Kalilauge), lasse das Chlorwasser unter Umschütteln einlaufen, beschicke das Kölbchen mit 2,5—5 cc 3% Wasserstoffsuperoxydlösung oder selbstredend die entsprechend grössere Menge einer minder % und schüttle eine Minute lang.

Unter Innehaltung dieser Bedingungen lasse ich Beleganalysen teils mit schwächerem, teils mit stärkerem Chlorwasser folgen.

Analysen mit 0,26% Chlorwasser:

Nr.	Abgelesener Barom.	Reducirter Barom.	Temp.	Entwickelt. cc	Reducirte cc	Erhaltene Menge Chlor in mgr gasanal.	massanal.	Angew. Menge Ka(OH)	Angew. Menge H_2O_2	%
36	724	711	12,9	9,41	8,41	0,026634	0,02668	2	1,5	99,82
37	„	„	13,2	9,44	8,42	0,02666	0,02668	2	1,5	99,92
38	„	712	12,2	9,47	8,47	0,02688	0,02688	2	2	100,00
39	„	711	13,4	9,44	8,41	0,02666	0,02668	3	2	99,92
40	„	„	12,4	9,48	8,48	0,02686	0,02688	4	3	99,92
41	„	„	13,5	9,46	8,43	0,02669	0,02668	4	4	100,07

Analysen mit 0,58% Chlorwasser:

Nr.	Abgelesener Barom.	Reducirter Barom.	Temp.	Entwickelt. cc	Reducirte cc	Erhaltene Menge Chlor in mgr gasanal.	massanal.	Angew. Menge Ka(OH)	Angew. Menge H_2O_2	%
42	723-15	711	12,	20,65	18,49	0,05855	0,05861	3	3	99,90
43	„	707	17,0	21,10	18,47	0,05852	„	3	3	99,84
44	„	„	16,8	21,18	18,56	0,05878	„	4	4	100,29
45	„	„	16,8	21,11	18,50	0,05858	„	5	5	99,96
46	„	„	16,7	21,10	18,498	0,05858	„	5	5	99,96

Ich glaube mit vorliegenden Analysen den Beweis erbracht zu haben, dass die Bestimmung des Chlors durch Ueberführung in unterchlorigsaures Kali nicht nur angewendet werden, sondern dass dieselbe der massanalytischen Methode ebenbürtig zur Seite gestellt, wenn nicht noch vorgezogen werden kann, wenn man die Einfachheit der gasanalytischen Methode und Zeitersparniss in Betracht zieht.

Ebensogut wie das freie Chlor auf diese Weise bestimmt werden kann, lassen sich auch alle Oxyde und Superoxyde, welche mit Salzsäure Chlor entwickeln, hiemit bestimmen, indem man das entwickelnde Chlor in eine 1 -$1^1/_2$% Kalilauge leitet, das unterchlorigsaure Kali, wenn das Volum für eine einmalige Bestimmung zu gross sein sollte, auf ein bestimmtes Volum bringt und etwa 50 cc davon verwendet. Rathsam ist es, die Kalilauge

in solcher Menge vorzulegen, dass nach vollständiger Entwicklung des Chlors eine nicht zu grosse Menge freien Alkalis übrig bleibt.

Die Berechnung des entwickelten Sauerstoffs kann, um die zeitraubende Umrechnung auf 0° und 760 mm zu ersparen, nach einer von Vanino ausgearbeiteten Tabelle durch eine einzige Multiplication ausgeführt werden, welche ich der Vollständigkeit halber beifüge. Die Tabelle gibt für die gewöhnlich herrschende Temperatur und Luftdruckverhältnisse das Gewicht von Chlor an, welches 1 cc Sauerstoff entspricht.

Gew

der einem Cub.-Cent. Sauerstoff entsprechenden Menge bei einem Barometerstand zwischen 700 bis 770mm und

[Werthe von

zur Reduktion des Barometerstandes auf 0° ist vom 10 bis 12° 1mm, 13 bis 19° 2mm

Barometer-stand mm	10°C mgr	11°C mgr	12°C mgr	13°C mgr	14°C mgr	15°C mgr	16°C mgr	17°C mgr
700	2,777	2,765	2,752	2,740	2,728	2,715	2,702	2,690
702	2,785	2,773	2,761	2,748	2,736	2,723	2,710	2,698
704	2,793	2,781	2,769	2,756	2,744	2,731	2,718	2,705
706	2,801	2,789	2,777	2,764	2,752	2,739	2,726	2,713
708	2,809	2,797	2,785	2,772	2,760	2,747	2,734	2,721
710	2,817	2,805	2,793	2,780	2,767	2,755	2,742	2,729
712	2,826	2,813	2,801	2,788	2,775	2,763	2,750	2,737
714	2,834	2,821	2,808	2,796	2,783	2,770	2,758	2,745
716	2,842	2,829	2,816	2,804	2,791	2,778	2,765	2,753
718	2,850	2,837	2,824	2,812	2,799	2,786	2,773	2,760
720	2,858	2,845	2,832	2,820	2,807	2,794	2,781	2,768
722	2,866	2,853	2,840	2,828	2,815	2,802	2,789	2,776
724	2,874	2,861	2,848	2,836	2,823	2,810	2,797	2,784
726	2,882	2,869	2,856	2,844	2,831	2,818	2,805	2,792
728	2,890	2,877	2,864	2,852	2,839	2,826	2,813	2,799
730	2,898	2,885	2,872	2,860	2,847	2,834	2,821	2,807
732	2,906	2,893	2,880	2,868	2,854	2,841	2,828	2,815
734	2,914	2,901	2,888	2,876	2,862	2,849	2,836	2,823
736	2,922	2,909	2,896	2,883	2,870	2,857	2,844	2,831
738	2,930	2,917	2,904	2,891	2,878	2,865	2,852	2,839
740	2,938	2,925	2,912	2,899	2,886	2,873	2,860	2,847
742	2,946	2,933	2,920	2,907	2,894	2,881	2,868	2,855
744	2,954	2,941	2,928	2,915	2,902	2,889	2,876	2,862
746	2,962	2,949	2,936	2,923	2,910	2,897	2,884	2,870
748	2,970	2,957	2,944	2,931	2,918	2,905	2,891	2,878
750	2,978	2,965	2,952	2,939	2,926	2,913	2,899	2,886
752	2,986	2,973	2,960	2,947	2,934	2,921	2,907	2,894
754	2,994	2,981	2,968	2,955	2,942	2,929	2,915	2,901
756	3,002	2,989	2,976	2,963	2,950	2,936	2,923	2,909
758	3,010	2,997	2,984	2,971	2,957	2,944	2,931	2,917
760	3,018	3,005	2,992	2,979	2,965	2,952	2,939	2,925
762	3,026	3,013	3,000	2,987	2,973	2,960	2,947	2,933
764	3,035	3,021	3,008	2,995	2,981	2,968	2,954	2,941
766	3,043	3,029	3,016	3,003	2,989	2,976	2,962	2,949
768	3,051	3,037	3,024	3,011	2,997	2,984	2,970	2,957
770	3,059	3,045	3,033	3,019	3,005	2,991	2,978	2,965

ichte

Chlor in Milligramm, falls das Volum des Sauerstoffs bei einer Temperatur von 10 bis 25° C gemessen wurde.

$$\frac{(b-w)\cdot 3{,}16696}{760\ (1+0{,}00366\cdot t)}$$

beobachteten Barometerstand bei einer Temperatur von 20 bis 25° 3 mm abzuziehen.

18° C	19° C	20° C	21° C	22° C	23° C	24° C	25° C	Barometer-stand
mgr	mgr	mgr	mgr	mgr	mgr	mgr	mgr	mm
2,677	2,664	2,651	2,637	2,624	2,610	2,597	2,583	700
2,684	2,671	2,658	2,645	2,632	2,618	2,604	2,590	702
2,692	2,679	2,666	2,653	2,639	2,626	2,612	2,598	704
2,700	2,687	2,674	2,660	2,647	2,633	2,619	2,606	706
2,708	2,695	2,682	2,668	2,655	2,641	2,627	2,613	708
2,716	2,702	2,689	2,676	2,663	2,649	2,635	2,621	710
2,724	2,710	2,697	2,684	2,670	2,656	2,643	2,629	712
2,732	2,718	2,705	2,691	2,678	2,664	2,650	2,636	714
2,739	2,726	2,713	2,699	2,686	2,672	2,658	2,644	716
2,747	2,734	2,720	2,707	2,693	2,679	2,665	2,651	718
2,755	2,741	2,728	2,715	2,701	2,687	2,673	2,659	720
2,763	2,749	2,736	2,723	2,709	2,695	2,681	2,667	722
2,771	2,757	2,744	2,730	2,716	2,703	2,689	2,674	724
2,779	2,765	2,751	2,738	2,724	2,710	2,696	2,682	726
2,786	2,773	2,759	2,746	2,732	2,718	2,704	2,690	728
2,794	2,780	2,767	2,754	2,740	2,726	2,712	2,697	730
2,802	2,788	2,775	2,761	2,747	2,733	2,719	2,705	732
2,809	2,796	2,782	2,769	2,755	2,741	2,727	2,712	734
2,817	2,804	2,790	2,777	2,763	2,749	2,734	2,720	736
2,825	2,812	2,798	2,784	2,770	2,756	2,742	2,728	738
2,833	2,819	2,806	2,792	2,778	2,764	2,750	2,735	740
2,840	2,827	2,814	2,800	2,786	2,772	2,758	2,743	742
2,849	2,835	2,821	2,808	2,794	2,780	2,765	2,751	744
2,857	2,843	2,829	2,815	2,801	2,787	2,773	2,758	746
2,864	2,851	2,837	2,823	2,809	2,795	2,780	2,766	748
2,872	2,858	2,845	2,831	2,817	2,802	2,788	2,774	750
2,880	2,866	2,852	2,838	2,824	2,810	2,796	2,781	752
2,888	2,874	2,860	2,846	2,832	2,818	2,804	2,789	754
2,896	2,882	2,868	2,854	2,840	2,825	2,811	7,796	756
2,904	2,890	2,876	2,862	2,848	2,833	2,819	2,804	758
2,911	2,897	2,884	2,969	2,855	2,841	2,827	2,812	760
2,919	2,905	2,891	2,877	2,863	2,849	2,834	2,819	762
2,927	2,913	2,899	2,885	2,871	2,856	2,842	2,827	764
2,935	2,921	2,907	2,893	2,878	2,864	2,849	2,835	766
2,943	2,929	2,914	2,900	2,886	2,872	2,857	2,842	768
2,951	2,937	2,922	2,908	2,894	2,879	2,865	2,850	770

V.

Gasanalytische Bestimmung des Broms.

Die quantitative Bestimmung des Broms geschieht analog der des Chlors, indem man eine abpippettirte oder gewogene Menge in eine ungesäuerte Jodkalilösung einfliessen lässt und die dem Brom entsprechend freigewordene Menge Jod mit $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung titrirt.

Die Vorzüge dieser Titrirmethode und ihre Schattenseiten habe ich bei der massanalytischen Bestimmung des Chlors erwähnt und ich verweise auf das dort Gesagte.

Die grosse Uebereinstimmung des Chlors mit dem Brom in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften liessen vermuthen, dass sich letzteres ebenso gut gasanalytisch bestimmen lassen müsse wie das Chlor. Die diesbezüglichen Versuche, die ich unter den für die Bestimmung des Chlors geltenden Bedingungen ausgeführt, konnten diese Vermutung alsbald bestätigen.

Nach der Gleichung:

$$2\,Br + 2\,K(OH) = KBr + KBrO + H_2O$$

$$KBrO + H_2O_2 = KBr + H_2O + O_2$$

entspricht 1 Mol. Brom = 1 Mol. Sauerstoff, es verhält sich somit

$$15{,}96 : 45{,}75 = 1{,}42908\ (= \text{Gew. ein. ccO b. } 0^0 \text{ u. } 760^{mm}) : x$$

$$x = 7{,}1409$$

od. 1 cc O bei 0^0 u. 760^{mm} entspricht $= 7{,}1409^{mgr}$ Brom.

Zu den folgenden Analysen wurden 10 cc Bromwasser, 5—10 cc 15% Kalilauge, welche vorher mit Wasser auf 50 cc verdünnt worden waren, und 2,5 - 5 cc einer 3% Wasserstoffsuperoxydlösung verwendet.

Die als Control dienenden massanalytischen Bestimmungen wurden unter den bei Chlor erwähnten Vorsichtsmassregeln ausgeführt, ebenso auch Bromwasser und Natriumthiosulfatlösung aufbewahrt.

Analysen.

Nr.	Abgelesener Barom.	Reducirter Barom.	Temp.	Entwicklt. cc	Reducirte cc	Gefundene Menge Brom gasanal.	Gefundene Menge Brom massanal.	Angew. Menge KOH	Angew. Menge H_2O_2	%
1	714	695	19,5	21,38	18,25	0,130311	0,13085			99,58
2	„	„	19,3	21,35	18,24	0,130285	0,13029			99,99
3	„	„	20,2	21,45	18,25	0,1303285	0,13029			100,02
4	„	„	20,2	21,44	18,24	0,130250	0,13029			99,96
5	726	713	12,8	19,3	17,30	0,12353	0,1242			99,46
6	„	„	13,0	19,4	17,37	0,12403	0,1242	5—10 cc	2,5—5 cc	99,75
7	„	„	14,2	19,42	17,32	0,12368	0,1240			99,74
8	„	„	13,8	19,35	17,29	0,12346	0,1237			99,81
9	721	704	17,4	16,64	14,49	0,10347	0,1038			99,68
10	„	„	17,8	11,6	10,08	0,07198	0,07222			99,80

Die Resultate auf gasanalytischem Wege kommen denen auf massanalytischem sehr nahe, die Methode ist also als eine gute und brauchbare zu bezeichnen. Bei Anwendung derselben halte man folgende Bedingungen ein:

Man nehme bei 10 cc Bromwasser je nach Stärke derselben 5—10 cc Kalilauge, verdünne dieselbe mit Wasser auf 50 cc, beschicke das Kölbchen mit 3—5 cc einer 3% Wasserstoffsuperoxydlösung und schüttle eine Minute lang.

Um auch hier die zeitraubende Umrechnung des entwickelten Sauerstoffvolums auf 0° und 760 mm zu ersparen, habe ich eine Tabelle ausgerechnet, welche auf dem nämlichen Princip wie die vorige beruht und gestattet durch eine Multiplication des entwickelten Gasvolums mit der entsprechenden Zahl der Tabelle den

Gehalt des angewandten Bromwassers an Brom zu erfahren.

Die Tabelle gibt für die gewöhnlich herrschenden Temperatur- und Luftdruckverhältnisse das Gewicht von Brom an, welches 1 c c Sauerstoff entspricht.

Zum Schlusse sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. Baumann für den mir durch Rath und That in hingebenster Weise geleisteten Beistand meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Gewichte

der einem Cub.-Cent. Sauerstoff entsprechenden Menge Brom in Milligramm, falls das Volum des Sauerstoffs bei einem Barometerstand zwischen 700 bis 770 mm und bei einer Temperatur zwischen 10 und 25° C gemessen wurde.

$$\left| \text{Werthe von } \frac{(b-w).\ 7{,}1409}{760\ (1 + 0{,}00366\ t)} \right|$$

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von 10—12° C abgelesen wurde, 1 mm, bei 13—19° C 2 mm, bei 20—25° C 3 mm in Abzug (zur Reduction der Barometer-Ablesung auf 0° C).

Barom.-stand mm	10° C mgr	11° C mgr	12° C mgr	13° C mgr	14° C mgr	15° C mgr	16° C mgr	17° C mgr
700	6,2613	6,2345	6,2059	6,1785	6,1507	6,1218	6,0926	6,0642
702	6,2795	6,2525	6,2239	6,1965	6,1686	6,1397	6,1104	6,0819
704	6,2976	6,2705	6,2419	6,2144	6,1864	6,1575	6,1281	6,0996
706	6,3158	6,2885	6,2599	6,2324	6,2043	6,1753	6,1459	6,1173
708	6,3349	6,3065	6,2779	6,2504	6,2222	6,1932	6,1636	6,1350
710	6,3520	6,3245	6,2960	6,2684	6,2400	6,2110	6,1814	6,1528
712	6,3702	6,3426	6,3141	6,2862	6,2579	6,2289	6,1991	6,1705
714	6,3883	6,3607	6,3322	6,3041	6,2757	6,2467	6,2168	6,1882
716	6,4064	6,3789	6,3504	6,3220	6,2935	6,2645	6,2345	6,2059
718	6,4246	6,3970	6,3685	6,3399	6,3113	6,2824	6,2523	6,2236
720	6,4427	6,4152	6,3867	6,3577	6,3292	6,3003	6,2701	6,2413
722	6,4608	6,4342	6,4047	6,3756	6,3471	6,3180	6,2878	6,2590
724	6,4790	6,4521	6,4229	6,3935	6,3649	6,3357	6,3055	6,2767
726	6,4971	6,4701	6,4410	6,4113	6,3828	6,3535	6,3233	6,2944
728	6,5152	6,4881	6,4591	6,4292	6,4007	6,3712	6,3410	6,3121
730	6,5333	6,5051	6,4766	6,4475	6,4185	6,3889	6,3589	6,3299
732	6,5515	6,5241	6,4946	6,4653	6,4363	6,4066	6,3766	6,3476
734	6,5696	6,5421	6,5126	6,4832	6,4541	6,4244	6,3944	6,3653
736	6,5877	6,5601	6,5306	6,5010	6,4720	6,4421	6,4121	6,3830
738	6,6059	6,5781	6,5486	6,5189	6,4898	6,4598	6,4299	6,4007
740	6,6241	6,5958	6,5666	6,5367	6,5078	6,4775	6,4476	6,4184
742	6,6422	6,6138	6,5845	6,5547	6,5257	6,4953	6,4654	6,4361
744	6,6604	6,6319	6,6023	6,5727	6,5435	6,5130	6,4831	6,4538
746	6,6785	6,6499	6,6202	6,5907	6,5614	6,5307	6,5009	6,4715
748	6,6966	6,6679	6,6380	6,6087	6,5792	6,5484	6,5186	6,4892
750	6,7148	6,6860	6,6559	6,6267	6,5971	6,5662	6,5364	6,5070
752	6,7330	6,7041	6,6741	6,6447	6,6150	6,5841	6,5541	6,5247
754	6,7511	6,7222	6,6923	6,6627	6,6328	6,6021	6,5719	6,5424
756	6,7692	6,7403	6,7105	6,6807	6,6507	6,6200	6,5896	6,5601
758	6,7873	6,7584	6,7287	6,6987	6,6685	6,6380	6,6073	6,5778
760	6,8055	6,7765	6,7470	6,7167	6,6863	6,6560	6,6251	6,5955
762	6,8236	6,7946	6,7649	6,7345	6,7042	6,6736	6,6429	6,6132
764	6,8418	6,8127	6,7828	6,7524	6,7222	6,6916	6,6606	6,6309
766	6,8599	6,8308	6,8007	6,7703	6,7402	6,7095	6,6784	6,6486
768	6,8783	6,8489	6,8186	6,7882	6,7582	6,7275	6,6901	6,6663
770	6,8961	6,8672	6,8368	6,8062	6,7762	6,7452	6,7139	6,6841

18° C mgr	19° C mgr	20° C mgr	21° C mgr	22° C mgr	23° C mgr	24° C mgr	25° C mgr	Barom.-stand mm
6,0355	6,0056	5,9767	5,9464	5,9164	5,8860	5,8549	5,832	700
6,0530	6,0231	5,9971	5,9640	5,9339	5,9032	5,8722	5,8405	702
6,0706	6,0407	6,0115	5,9814	5,9513	5,9205	5,8895	5,8577	704
6,0881	6,0583	6,0289	5,9988	5,9687	5,9378	5,9068	5,8750	706
6,1057	6,0759	6,0463	6,0162	5,9861	5,9551	5,9240	5,8923	708
6,1233	6,0935	6,0638	6,0340	6,0036	5,9727	5,9413	5,9096	710
6,1410	6,1111	6,0813	6,0510	6,0209	5,9897	5,9586	5,9267	712
6,1587	6,1287	6,0988	6,0684	6,0382	6,0070	5,9759	5,9438	714
6,1764	6,1462	6,1163	6,0857	6,0555	6,0243	5,9932	5,9609	716
6,1941	6,1638	6,1338	6,1030	6,0727	6,0416	6,0104	5,9781	718
6,2118	6,1874	6,1516	6,1207	6,0900	6,0589	6,0277	5,9952	720
6,2295	6,1990	6,1698	6,1382	6,1074	6,0762	6,0450	6,0126	722
6,2472	6,2166	6,1866	6,1557	6,1245	6,0937	6,0623	6,0298	724
6,2647	6,2342	6,2041	6,1732	6,1419	6,1111	6,0796	6,0471	726
6,2823	6,2517	6,2216	6,1907	6,1593	6,1285	6,0968	6,0644	728
6,2997	6,2697	6,2394	6,2085	6,1767	6,1460	6,1141	6,0817	730
6,3171	6,2870	6,2568	6,2260	6,1941	6,1633	6,1314	6,0988	732
6,3348	6,3046	6,2742	6,2435	6,2166	6,1805	6,1487	6,1160	734
6,3525	6,3222	6,2916	6,2610	6,2290	6,1978	6,1663	6,1331	736
6,3702	6,3397	6,3090	6,2775	6,2464	6,2150	6,1835	6,1502	738
6,3882	6,3573	6,3266	6,2957	6,2643	6,2323	6,2008	6,1674	740
6,4059	6,3749	6,3441	6,3131	6,2817	6,2496	6,2178	6,1847	742
6,4237	6,3925	6,3616	6,3305	6,2991	6,2668	6,2351	6,2019	744
6,4414	6,4100	6,3791	6,3479	6,3165	6,2841	6,2524	6,2192	746
6,4592	6,4276	6,3966	6,3653	6,3399	6,3014	6,2697	6,2365	748
6,4761	6,4452	6,4144	6,3828	6,3514	6,3187	6,2869	6,2538	750
6,4936	6,4628	6,4318	6,4002	6,3687	6,3361	6,3042	6,2710	752
6,5111	6,4804	6,4492	6,4176	6,3859	6,3535	6,3215	6,2883	754
6,5287	6,4980	6,4666	6,4350	6,4032	6,3709	6,3388	6,3056	756
6,5462	6,5154	6,4840	6,4524	6,4205	6,3884	6,3561	6,3229	758
6,5639	6,5332	6,5015	6,4790	6,4378	6,4058	6,3733	6,3402	760
6,5816	6,5507	6,5190	6,4872	6,4552	6,4231	6,3905	6,3573	762
6,5993	6,5683	6,5365	6,5046	6,4726	6,4404	6,4076	6,3744	764
6,6170	6,5859	6,5540	6,5220	6,4900	6,4577	6,4248	6,3916	766
6,6347	6,6035	6,5720	6,5394	6,5074	6,4749	6,4419	6,4087	768
6,6524	6,6211	6,5895	6,5571	6,5248	6,4922	6,4590	6,4258	770

Inhalt.

Seite

A. Einleitung 1

B. Beschreibung des Apparates und der Methode 4

C. Gasanalytische Bestimmung:

I. des Kaliumdichromats 9

II. des Kaliumferricyanids 17

III. des Kaliumpermanganats 23

IV. des Chlors 28

V. des Broms 40